

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局



(43)国際公開日  
2004年8月5日 (05.08.2004)

PCT

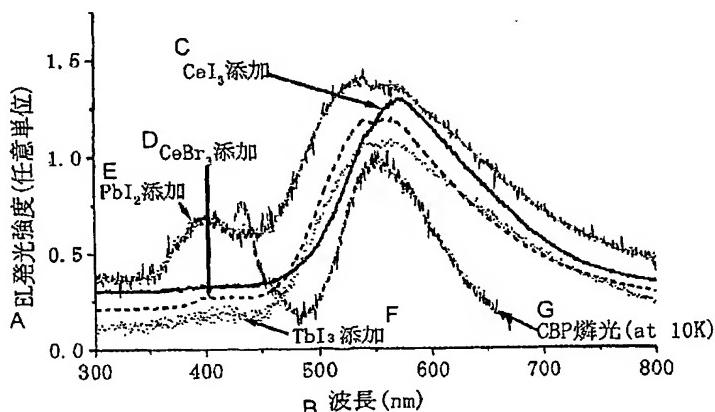
(10)国際公開番号  
**WO 2004/066684 A1**

- (51)国際特許分類: H05B 33/14, C09K 11/06  
(21)国際出願番号: PCT/JP2003/000492  
(22)国際出願日: 2003年1月21日 (21.01.2003)  
(25)国際出願の言語: 日本語  
(26)国際公開の言語: 日本語  
(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 九州電力  
株式会社 (KYUSHU ELECTRIC POWER CO., INC)  
[JP/JP]; 〒810-8720 福岡県 福岡市 中央区渡辺通2丁  
目1番82号 Fukuoka (JP). 大電株式会社 (DAIDEN  
CO., LTD) [JP/JP]; 〒830-8511 福岡県 久留米市 南2丁  
目15番1号 Fukuoka (JP).  
(72)発明者; および  
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 後藤 康之 (GO-  
TOU,Yasuyuki) [JP/JP]; 〒810-8720 福岡県 福岡市 中  
央区渡辺通2丁目1番82号 九州電力株式会社内  
Fukuoka (JP). 納戸 光治 (NOTO,Mitsuharu) [JP/JP]; 〒  
830-8511 福岡県 久留米市 南2丁目15番1号 大電  
株式会社内 Fukuoka (JP).  
(74)代理人: 梶原 克彦 (KAJIIHARA,Katsuhiko); 〒830-  
0017 福岡県 久留米市 日吉町18番地の55 Fukuoka  
(JP).  
(81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CI, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,

[統葉有]

(54) Title: ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54)発明の名称: 電界発光素子



(57) Abstract: An electroluminescent element in which an inorganic compound can emit light with a DC voltage (low voltage) and the luminescent color can be altered by dispersing an inorganic compound into an organic compound emission layer. The electroluminescent element emits light through recombination of a hole injected from an anode and an electron injected from a cathode, where one or a plurality of organic compound layer is interposed between the anode and the cathode and an inorganic compound is dispersed into at least one organic compound layer.

(57)要約: 無機化合物を直流の  
電圧(低電圧)で発光させることができ  
る、また、発光層である  
有機化合物層に無機化合物を分  
散させることにより、発光色を  
変えることができる電界発光素  
子である。陽極から注入される  
正孔と陰極から注入される電子  
との再結合により発光する電界  
発光素子であり、陽極と陰極の  
間に一層または複数層の有機化  
合物層を有し、この有機化合  
物層の少なくとも一層に無機化  
合物が分散されている。

WO 2004/066684 A1



NZ, OM, PII, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

10/543036

Rec'd PTO 21 JUL 2003

WO 2004/066684

PCT/JP2003/000492

## 明細書

### 電界発光素子

#### 技術分野

本発明は電界発光素子に関するものである。

更に詳しくは、無機化合物を直流の電圧（低電圧）で駆動（発光）させることができる電界発光素子に関する。

また、発光層である有機化合物層に無機化合物を分散させることにより、発光色を変えることができる電界発光素子に関する。

更に、有機化合物層に対し分散させる無機化合物が替わることにより、発光色が変化する電界発光素子に関する。

#### 背景技術

電界発光素子は、薄膜パネル、円筒状パネル等の表示用部材や大面積パネル等の面発光体、その他多くの素子に使用されている。特に、最近は、レーザー光線用電子デバイス等のオプトエレクトロニクスの発振素子等に広く使用され始めている。

電界発光素子は、発光層に無機化合物を用いる無機電界発光素子と、発光層に有機化合物を用いる有機電界発光素子とに分けられる。

無機電界発光素子は、無機化合物を絶縁層で挟み、交流電圧を印加して駆動させる方式であり、高電界で加速された高速の電子が衝突して発光中心を励起する真性な電界発光素子である。無機電界発光素子は、例えば緑色発光ディスプレイ等で実用化されている。

有機電界発光素子は、有機化合物を含む薄膜を陽極と陰極間に挟んだ構造を有

しており、この薄膜に電子及び正孔（ホール）を注入し、それらの再結合エネルギーによって発光させるもの（電荷注入型ともいう）である。有機電界発光素子は、数V～数10V程度の直流の低電圧で高輝度の発光が可能であり、種々の発光素子、表示素子等への応用が期待されている。

発光層に無機化合物を用いる無機電界発光素子は、上記したように、緑色発光ディスプレイ等で実用化されている。しかしながら、無機電界発光素子を駆動させるためには、交流電源と高い電圧が必要であり、使用できる場所や範囲が限られていた。

以上のようなことから、現在では、直流の低電圧で高輝度の発光が可能である有機電界発光素子の研究が盛んに行われ、無機電界発光素子の実用化への新たな研究は、それ程、積極的に行われていない。したがって、従来から積み重ねられてきた無機電界発光素子の有用な研究結果（発光特性等）が、十分に生かされていない。

一方、発光層に有機化合物を用いる有機電界発光素子は、上記したように、直流の低電圧で高輝度の発光が可能である。しかしながら、無機電界発光素子に比べてその構成材料の劣化特性（寿命）に劣り、長時間の使用に耐えられないという問題があった。

また有機電界発光素子のうち一般的に実用化されたものは、ホスト材料である有機化合物層にゲスト色素（有機色素や有機金属錯体等の蛍光色素）をドープした発光層を有している場合が多い。そして、最適な色素ドープを行って高効率で必要な発光色を得るために、ホスト材料とゲスト色素の物理的・化学的性質の関係（例えば、ホスト材料の発光スペクトルとゲスト色素の吸収スペクトルが重なる必要性がある等）が重要である。

このようなことから、必要とする発光色を得るためにホスト材料とゲスト材

料の二つの構成材料を好適に組み合わせる必要があり、例えばゲスト色素を替える場合には同時にホスト材料も替える必要があった。したがって、電界発光素子を用いて例えばディスプレイを製造した場合、必要となるホスト材料が多くなり、ディスプレイの製造がコスト高となる。

そこで本発明者らは、まずは従来から蓄積された無機電界発光素子の有用な研究結果を生かすべく、無機電界発光素子の発光層に用いられる無機化合物を、有機電界発光素子と同じように直流の電圧（低電圧）で駆動させることができないか、有機電界発光素子の欠点である劣化特性を解決できないかという発想のもとに鋭意研究に努めてきた。

その結果、陽極と陰極の間に設けた有機化合物層に無機化合物を分散して電界発光素子を作製する事が、上記課題を解決する有効な手段であることを見い出すと共に、有機化合物層に無機化合物を分散させることにより電界発光素子の発光色を変えることができるを見い出した。そして、更に分散させる無機化合物について検討を重ねた結果、有機化合物層に分散させる無機化合物を替えることにより発光色を変化させることができることを見い出した。

本発明はこれらの知見に基づいて完成したものである。

そこで本発明の目的は、無機化合物を直流の電圧（低電圧）で駆動（発光）させることができる電界発光素子を提供することにある。

また本発明の他の目的は、発光層である有機化合物層に無機化合物を分散させることにより、発光色を変えることができる電界発光素子を提供することにある。

更に本発明の他の目的は、有機化合物層に対し分散させる無機化合物が替わることにより、発光色が変化する電界発光素子を提供することにある。

その他の本発明の目的は、以下の説明によって明らかになるであろう。

## 発明の開示

上記目的を達成するために講じた本発明の手段は次のとおりである。

第1の発明にあっては、

陽極から注入される正孔と陰極から注入される電子との再結合により発光する電界発光素子であって、

上記電極の間に一層または複数層の有機化合物層を有し、当該有機化合物層の少なくとも一層に無機化合物が分散されることにより、発光色が変化することを特徴とする、

電界発光素子である。

第2の発明にあっては、

無機化合物を直流の電圧で発光させるようにしたことを特徴とする、

第1の発明に係る電界発光素子である。

第3の発明にあっては、

無機化合物または無機化合物の一部が替わることによって発光色が変化することを特徴とする、

第1または第2の発明に係る電界発光素子である。

第4の発明にあっては、

無機化合物が金属化合物であることを特徴とする、

第1，2または第3の発明に係る電界発光素子である。

第5の発明にあっては、

無機化合物が遷移金属化合物であることを特徴とする、

第1，2または第3の発明に係る電界発光素子である。

第6の発明にあっては、

無機化合物が希土類金属化合物であることを特徴とする、

第1，2または第3の発明に係る電界発光素子である。

第7の発明にあっては、

無機化合物がハロゲン化金属化合物であることを特徴とする、

第1，2または第3の発明に係る電界発光素子である。

第8の発明にあっては、

無機化合物がヨウ化ユーロピウム、臭化ユーロピウム、ヨウ化セリウム、臭化セリウム、ヨウ化テルビウム、ヨウ化鉛からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物であることを特徴とする、

第1，2または第3の発明に係る電界発光素子である。

第9の発明にあっては、

有機化合物が4,4-ビス(カルバゾール-9-イル)-ビフェニルであり、

無機化合物がヨウ化セリウム、臭化セリウム、ヨウ化デルビウム、ヨウ化鉛からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物であることを特徴とする、

第1，2または第3の発明に係る電界発光素子である。

第10の発明にあっては、

無機化合物がユーロピウムのハロゲン化物とアルカリ金属のハロゲン化物を組み合わせたもの、またはユーロピウムのハロゲン化物とアルカリ土類金属のハロゲン化物を組み合わせたものであることを特徴とする、

第1，2または第3の発明に係る電界発光素子である。

電界発光素子は、例えば次のような構成によって形成される。

- ① 基板、陽極(透明電極)、有機化合物に無機化合物が分散された発光層、陰極(背面電極)を順次積層したもの、
- ② 基板、陽極、有機化合物に無機化合物が分散された発光層、単層又は複数層の電子輸送性を有する有機物層、陰極を順次積層したもの、

③ 基板、陽極、単層又は複数層のホール輸送性を有する有機物層、有機化合物に無機化合物が分散された発光層、陰極を順次積層したもの、

④ 基板、陽極、単層又は複数層のホール輸送性を有する有機物層、有機化合物に無機化合物が分散された発光層、単層又は複数層の電子輸送性を有する有機物層、陰極を順次積層したもの等を挙げることができる。

また、ホールブロック層（正孔阻止層）や電子注入層を有するものを使用することもできる。

基板としては、ガラス、プラスチック、金属薄膜等を挙げることができる。

陽極（透明電極）としては、インジウム錫オキシド（ITO）、酸化チタン、酸化錫等を、真空蒸着法、スパッタリング法、ゾルゲル法により薄膜に形成したもの等を挙げることができる。

ホール輸送層性を有する有機物層としては、ポリビニルカルバゾール（PVK）、フェニレンジアミン誘導体（例えばN, N'-ビス（3-メチルフェニル）-N, N'-ビス（フェニル）-ベンジジン等）、トリフェニルアミン誘導体、カルバゾール誘導体、フェニルスチレン誘導体等を挙げることができる。

電子輸送性を有する有機物層としては、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、アルミニキノリノール錯体等を挙げができる。

ホール輸送性を有する有機物層及び電子輸送性を有する有機物層は、真空蒸着法やスピンドル法等により形成することができる。

陰極（背面電極）としては、リチウム、アルミニウム、マグネシウム、銀等を挙げることができる。

有機化合物に無機化合物が分散された発光層は、真空蒸着法やスピンドル法等により形成することができる。ただし、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの観点から、真空蒸着法が好ましい。

真空蒸着法の場合では、共蒸着法（二元同時蒸着法ともいう）で行う。即ち、有機化合物と無機化合物の蒸着源を分け、別々の蒸発源から蒸発させたそれぞれの蒸気を真空条件下で所定の基板上に同時に蒸着することにより、膜を形成する。無機化合物の濃度は、無機化合物と有機化合物との蒸着速度の比で設定することができる。

スピニコート法の場合では、有機化合物と無機化合物の両方を可溶な溶媒に溶かしスピニコートを行うことによって、無機化合物を有機半導体に均一に分散させ、薄膜を形成する。

有機化合物層に分散させた無機化合物を発光させる場合、無機化合物の濃度は0.1～70wt%であり、更に好ましくは1～50wt%である。無機化合物の濃度が0.1wt%未満では、有機化合物から無機化合物へのエネルギー移動が不完全となり、無機化合物が発光しにくいという問題がある。無機化合物の濃度が70wt%を越えると、無機化合物同士が近づきすぎて、濃度消光が生じやすく、発光効率が低下しやすい。

発光層に使用する有機化合物としては、公知である材料を使用することができる。

例えば、真空蒸着法の場合、カルバゾール誘導体、トリフェニルアミン誘導体、トリアゾール誘導体（TAZ）、フェニルスチレン誘導体、フルオレン誘導体、アルミキノリノール錯体とその誘導体、フェニレンジアミン誘導体等を挙げることができるが、これらに限定するものではない。

スピニコート法の場合では、ポリビルカルバゾール類、ポリフルオレン類、ポリチオフェン類、ポリフェニレンビニレン類等を挙げることができるが、これらに限定するものではない。

無機化合物としては、例えばヒ素等の非金属化合物や、金属化合物（遷移金属化合物や希土類金属化合物を含む）を使用することができる。

金属としては、例えば、マンガン、ニッケル、銅、ガリウム、銀、カドミウム、インジウム、スズ、アンチモン、金、鉛、ピスマス、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、タリウムを挙げることができるが、これらに限定されない。

無機化合物としては、比較的低温度で蒸着が行いやすいので、ハロゲン化金属化合物が好ましい。

ハロゲン化物としては、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物等を挙げることができる。

無機化合物は、単独で、または二種類以上組み合わせて有機化合物層に分散させることができる。

有機化合物層の厚さは、特に限定するものではない。ただし、好ましくは30nmから400nmであり、更に好ましくは60nmから200nmである。有機化合物層の厚さが30nm未満では、電極同士がショートしてしまう可能性が高く、400nmを越えると抵抗値が上がり電流が流れにくくなる可能性が高い。

ホールブロック層としては、例えばバソクプロイン、トリアゾール誘導体（TAZ）、オキサジアゾール誘導体を挙げができるが、これらに限定するものではない。

電子注入層としては、例えばフッ化リチウムやフッ化マグネシウムなどを挙げができるが、これらに限定するものではない。

無機化合物として、ハロゲン化ユーロピウムとアルカリ金属のハロゲン化物を組み合わせたもの、またはハロゲン化ユーロピウムとアルカリ土類金属のハロゲン化物を組み合わせたものを挙げができる。

この場合、アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等を挙げができる。

また、アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等を挙げることができる。

アルカリ金属のハロゲン化物またはアルカリ土類金属のハロゲン化物は、単独で、または二種類以上組み合わせて有機化合物層に分散させることができる。

なお、ハロゲン化物としては、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物等を挙げることができる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明に係る電界発光素子の実施例1を示す側面視説明図。

図2は、図1に示す電界発光素子の輝度ー電流の関係を示す特性図。

図3は、図1に示す電界発光素子の発光スペクトルの特性図。

図4は、実施例2に係る電界発光素子の輝度ー電流の関係を示す特性図。

図5は、実施例2に係る電界発光素子の発光スペクトルの特性図。

図6は、実施例3に係る電界発光素子の輝度ー電流の関係を示す特性図。

図7は、実施例3に係る電界発光素子の発光スペクトルの特性図。

図8は、実施例4に係る電界発光素子の輝度ー電流の関係を示す特性図。

図9は、実施例4に係る電界発光素子の発光スペクトルの特性図。

図10は、実施例5に係る電界発光素子の輝度ー電流の関係を示す特性図。

図11は、実施例5に係る電界発光素子の発光スペクトルの特性図。

図12は、実施例6に係る電界発光素子の輝度ー電流の関係を示す特性図。

図13は、実施例6に係る電界発光素子の発光スペクトルの特性図。

図14は、電界発光素子の発光寿命を測定するための概略構成図。

図15は、実施例4に係る電界発光素子の発光寿命を観測したオシロスコープの過渡応答。

図16は、実施例3～実施例6に係る電界発光素子の発光スペクトルとC B P

の発光スペクトル。

図17は、本発明に係る電界発光素子の実施例7を示す側面視説明図。

図18は、図17に示す電界発光素子の発光スペクトルの特性図。

図19は、実施例8に係る電界発光素子の発光スペクトルの特性図。

図20は、実施例9に係る電界発光素子の発光スペクトルの特性図。

図21は、実施例10に係る電界発光素子の発光スペクトルの特性図。

図22は、実施例11に係る電界発光素子の発光スペクトルの特性図。

#### 符号の説明

- 1, 1a 電界発光素子
- 2 透明電極
- 3 ガラス基板
- 4 ホール輸送層
- 5, 5a 発光層
- 6 ホールブロック層
- 6a ホールブロック層兼電子輸送層
- 7 電子輸送層
- 8, 8a 陰極
- 9 電極
- 10 電子注入層

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

##### [実施例1]

図1は本発明に係る電界発光素子の実施例1を示す側面視説明図、

図2は図1に示す電界発光素子の輝度-電流の関係を示す特性図、  
図3は図1に示す電界発光素子の発光スペクトルの特性図である。  
なお、図3において、用いた検出器の限界により850nm以上は測定できなかつた  
。このため、ガウシアンピークと仮定し、外挿している。  
次のようにして、電界発光素子1を作製した。

I TOで構成される透明電極2が100nmの厚みにスパッタリングされているガラス基板3上に、N, N' -ビス(3-メチルフェニル)-N, N' -ビス(フェニル)-ベンジジン(TPD)を真空蒸着法(真空度 $2.0 \times 10^{-4}$ Pa、後同じ)によつて約40nmの厚みに蒸着し、ホール輸送層4を形成する。

その上に、発光層5を形成した。発光層5は、有機化合物である4, 4-ビス(カルバゾール-9-イル)-ビフェニル(本明細書では特に断らない限り「CBP」という)と、無機化合物であるヨウ化ユーロピウムを共蒸着により形成した。CBPとヨウ化ユーロピウムの比率は重量比で2:1とし、発光層5の膜厚は20nmとした。

蒸着速度は、CBPが2オングストローム/sec、ヨウ化ユーロピウムが0.18オングストローム/sec(重量比で2:1)である。

更にその上に、バソクプロインを用いて蒸着を行い、厚さ15nmのホールプロック層6を形成し、更に、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(Alq3)を用いて蒸着を行い、厚さ35nmの電子輸送層7を形成した。

また、更にその上に、電極としてアルミニウムリチウム(AlLi)合金を約200nm蒸着し、陰極8を得た。なお、図中9は電極である。

この電界発光素子1に、電圧18V、電流359mA/cm<sup>2</sup>を印加して発光させた。その発光輝度を輝度計(ミノルタ LS-110)で測定したところ、362cd/m<sup>2</sup>であった。

また、発光スペクトルをマルチチャンネル検出器(浜松ホトニクス PMA-11)で測定したところ、主な発光波長は約687nmであった。スペクトルの電流依存性は

観察されなかった。発光開始電圧は5Vであった。最大外部量子効率は、0.18%（電流 $14.5\text{cd}/\text{m}^2$ 、 $7.12\text{mA}/\text{cm}^2$ ）であった。

有機化合物であるCBPの発光ピーク（一重項）は404nm（青紫色の発光）であるため、約687nmに現れる電界発光素子1の発光はCBPによるものではないものと思われる。一方、ユーロピウムイオンは配位子場の影響によって発光ピークが440nmから700nm程度まで変化（シフト）することが知られている。

このようなことから、この電解発光素子1の発光（約687nm）は、有機化合物であるCBPから無機化合物であるヨウ化ユーロピウムへのエネルギー移動によって、無機化合物であるヨウ化ユーロピウムが発光したものと考えられる。

以上のように、有機化合物層を構成し単独では青紫色（発光ピーク約404nm）で発光するCBPに、無機化合物であるヨウ化ユーロピウムを分散させることにより、オレンジ色（発光ピーク約687nm）で発光する電界発光素子1を得ることができた。

## [実施例2]

図4は実施例2に係る電界発光素子の輝度-電流の関係を示す特性図、

図5は実施例2に係る電界発光素子の発光スペクトルの特性図である。

なお、実施例1と同一または同等である素子の構成材料については、同一の符号を付して説明する。これについては、後述する実施例3ないし実施例6についても同様である。

本実施例では、有機化合物であるCBPと無機化合物であるヨウ化ユーロピウムの比率を重量比で10:1として発光層5を形成した。発光層の膜厚は20nmとした。

それ以外の素子材料は同様であるので、説明を省略する。

この電界発光素子に、電圧17V、電流 $685\text{mA}/\text{cm}^2$ を印加して発光させた。その発

光輝度を輝度計（ミノルタ LS-110）で測定したところ、 $363\text{cd}/\text{m}^2$ であった。

発光開始電圧は6Vであった。最大外部量子効率は、0.18%（輝度 $285\text{cd}/\text{m}^2$ 、電流 $7.15\text{mA}/\text{cm}^2$ ）であった。

また、発光スペクトルをマルチチャンネル検出器（浜松ホトニクス PMA-11）で測定したところ、CBP（一重項の発光ピーク404nm）とヨウ化ユーロピウム（発光ピーク680nm）両方の発光スペクトルが観察された。また、その発光スペクトルの比率は電流により変化した。

これは、CBPの不完全なドープ状態を示しており、発光層におけるCBPの濃度を上げたため、ヨウ化ユーロピウムよりもCBPの発光が起きやすくなつたためだと思われる。

以上のように、有機化合物層を構成し、単独では青紫色で発光するCBP（発光ピーク約404nm）に、無機化合物であるヨウ化ユーロピウムを実施例1よりも少ない量で分散させることにより、CBP（発光ピーク約404nm）とヨウ化ユーロピウム（発光ピーク約687nm）を共に発光させることができ、結果的にピンク色（桃色）で発光する電界発光素子を得ることができた。

### [実施例3]

図6は実施例3に係る電界発光素子の輝度-電流の関係を示す特性図、

図7は実施例3に係る電界発光素子の発光スペクトルの特性図である。

本実施例では、有機化合物であるCBPと無機化合物であるヨウ化セリウムを共蒸着することによって発光層5を形成した。CBPとヨウ化セリウムの比率は重量比で2:1とし、発光層5の膜厚を20nmとした。

それ以外の素子材料は同様であるので、説明を省略する。

この電界発光素子に、電圧14V、電流 $447.5\text{mA}/\text{cm}^2$ を印加して発光させた。その発光輝度を輝度計（ミノルタ LS-110）で測定したところ、 $486\text{cd}/\text{m}^2$ であった。

発光開始電圧は6Vであった。最大外部量子効率は、0.11%（輝度 $21.7\text{cd}/\text{m}^2$ 、電流 $8.05\text{mA}/\text{cm}^2$ ）であった。

また、発光スペクトルをマルチチャンネル検出器（浜松ホトニクス PMA-11）で測定したところ、574nmに発光ピークをもつ黄色発光が観察された。この発光のピークは、CBPの一重項状態の発光ピーク（404nm）とは一致しておらず、CBPの熒光発光、即ち、三重項状態の発光ピーク（559nm）とほぼ一致している。一方、セリウムイオンの発光ピークは、結晶場の影響を受けやすく、特定することはできない。

このようなことから、この電界発光素子の発光は、無機化合物であるヨウ化セリウムをドープすることにより、有機化合物であるCBPの三重項状態の発光が増強されたものか、あるいは有機化合物であるCBPから無機化合物であるヨウ化セリウムへのエネルギー移動によって無機化合物であるヨウ化セリウムが発光したものと考えられる。

以上のように、有機化合物層を構成し単独では青紫色（発光ピーク約404nm）で発光するCBPに、無機化合物であるヨウ化セリウムを分散させることにより、結果的に黄色（発光ピーク約574nm）で発光する電界発光素子を得ることができた。

ところで、正孔と電子が再結合した後に生成する一重項励起子と三重項励起子の比率は1：3と言われている。従来の有機電界発光素子は一重項励起子からの発光を利用しているため、理論的内部量子効率の限界は25%であった。このようなことから、本実施例に係る電界発光素子の発光がCBPの三重項状態の発光によるものである場合、三重項励起子からの発光を利用できることになり、理論的内部量子効率の限界は従来の三倍である75%まで向上する。よって、高効率で発光する電界発光素子の作製が将来期待できる。

これについては、後述する実施例4、実施例5、及び実施例6に示す電界発光

素子についても同様である。

#### [実施例 4]

図 8 は実施例 4 に係る電界発光素子の輝度 - 電流の関係を示す特性図、

図 9 は実施例 4 に係る電界発光素子の発光スペクトルの特性図である。

本実施例では、有機化合物である C B P と無機化合物である臭化セリウムを共蒸着することによって発光層 5 を形成した。C B P と臭化セリウムの比率は重量比で 2 : 1 とし、発光層 5 の膜厚を 20nm とした。

それ以外の素子材料は同様であるので、説明を省略する。

この電界発光素子に、電圧 14V、電流  $532.5\text{mA}/\text{cm}^2$  を印加して発光させた。その発光輝度を輝度計（ミノルタ LS-110）で測定したところ、 $129\text{cd}/\text{m}^2$  であった。発光開始電圧は 7V であった。

また、発光スペクトルをマルチチャンネル検出器（浜松ホトニクス PMA-11）で測定したところ、553nm に発光ピークをもつ緑色発光が観察された。この発光のピークは、C B P の一重項状態の発光ピーク（404nm）とは一致しておらず、C B P の燐光発光、即ち、三重項状態の発光ピーク 559nm とほぼ一致している。一方、セリウムイオンの発光ピークは、上記したように、結晶場の影響を受けやすく、特定することはできない。

このようなことから、この電界発光素子の発光は、無機化合物である臭化セリウムのドープにより、有機化合物である C B P の三重項状態の発光が増強されたものか、あるいは有機化合物である C B P から無機化合物である臭化セリウムへのエネルギー移動によって無機化合物である臭化セリウムが発光したものと考えられる。

以上のように、有機化合物層を構成し単独では青紫色（発光ピーク約 404nm）で発光する C B P に、無機化合物である臭化セリウムを分散させることにより、結

果的に緑色（発光ピーク約553nm）で発光する電界発光素子を得ることができた。

### [実施例5]

図10は実施例5に係る電界発光素子の輝度-電流の関係を示す特性図、

図11は実施例5に係る電界発光素子の発光スペクトルの特性図である。

本実施例では、有機化合物であるCBPと無機化合物であるヨウ化テルビウムを共蒸着することによって発光層5を形成した。CBPとヨウ化テルビウムの比率は重量比で2:1とし、発光層5の膜厚を20nmとした。

それ以外の素子材料は同様であるので、説明を省略する。

この電界発光素子に、電圧22V、電流584.5mA/cm<sup>2</sup>を印加して発光させた。その発光輝度を輝度計（ミノルタ LS-110）で測定したところ、186cd/m<sup>2</sup>であった。

発光開始電圧は8Vであった。

また、発光スペクトルをマルチチャンネル検出器（浜松ホトニクス PMA-11）で測定したところ、555nmに発光ピークをもつ黄緑色発光が観察された。この発光のピークは、CBPの一重項状態の発光ピーク（404nm）とは一致しておらず、CBPの磷光発光、即ち、三重項状態の発光のピーク559nmとほぼ一致している。

以上のようなことから、この電界発光素子の発光（約555nm）は、無機化合物であるヨウ化テルビウムのドープにより、有機化合物であるCBPの磷光発光が増強されたものか、あるいは有機化合物であるCBPから無機化合物であるヨウ化テルビウムへのエネルギー移動によって無機化合物であるヨウ化テルビウムが発光したものと考えられる。ただし、テルビウムイオンの発光ピークは547nmでシャープに現れることから、上記555nmに現れる発光ピークは、テルビウムイオンによるものではなく、CBPの磷光発光が増強された可能性が高いと思われる。

以上のように、有機化合物層を構成し単独では青紫色（発光ピーク約404nm）で発光するCBPに、無機化合物であるヨウ化テルビウムを分散させることにより

、結果的に黄緑色（発光ピーク約555nm）で発光する電界発光素子を得ることができた。

### [実施例 6]

図12は実施例6に係る電界発光素子の輝度-電流の関係を示す特性図、

図13は実施例6に係る電界発光素子の発光スペクトルの特性図である。

本実施例では、有機化合物であるCBPと無機化合物であるヨウ化鉛を共蒸着することによって発光層5を形成した。CBPとヨウ化鉛の比率は重量比で10:6とし、発光層5の膜厚は20nmとした。

それ以外の素子材料は同様であるので、説明を省略する。

この電界発光素子に、電圧20V、電流702mA/cm<sup>2</sup>を印加して発光させた。その発光輝度を輝度計（ミノルタ LS-110）で測定したところ、99cd/m<sup>2</sup>であった。発光開始電圧は6Vであった。外部量子効率は、0.018%（輝度2.7cd/m<sup>2</sup>、6.58mA/cm<sup>2</sup>）であった。

また、発光スペクトルをマルチチャンネル検出器（浜松ホトニクス PMA-11）で測定したところ、550nmに発光ピークをもつ緑色発光が観察された。この発光のピークは、CBPの一重項状態の発光ピーク（404nm）とは一致しておらず、CBPの燐光発光、即ち、三重項状態の発光のピーク559nmとほぼ一致している。一方、鉛イオンの発光ピークも500～520nmに現れ、電界発光素子の発光ピークと近い。

以上のようなことから、この電解発光素子1の発光（約550nm）は、無機化合物であるヨウ化鉛をドープすることにより、有機化合物であるCBPの三重項状態の発光が増強されたものか、あるいは有機化合物であるCBPから無機化合物であるヨウ化鉛へのエネルギー移動によって無機化合物であるヨウ化鉛が発光したものと考えられる。

このように、有機化合物層を構成し、単独では青紫色で発光するC B P（発光ピーク約404nm）に、無機化合物であるヨウ化鉛を分散させることにより、結果的に緑色で発光する電界発光素子（発光ピーク約550nm）を得ることができた。

以上説明した実施例3～実施例6において、約550～570nmに発光ピークを有する発光が、有機化合物であるC B Pの三重項状態の発光（燐光）によるものであるか、ヨウ化セリウムや臭化セリウム等の無機化合物の発光によるものであるかを確認するために、以下のような実験を行った。

図14に電界発光素子の発光寿命を測定するための概略構成図を示す。

図14に示すように、各電界発光素子に矩形波電極（0V-7.5V、繰り返し周波数5Hz、デューディー比5%）を印加し、発光を光電子増倍管で検出して、発光寿命をデジタルストレージオシロスコープで観測した。電圧カットオフ後、発光強度が最大値の $1/e$ （自然対数のe）まで減衰する時間を観測した。

図15に実施例4に係る電界発光素子の発光寿命を観測したオシロスコープの過渡応答を示す。

図16に実施例3～実施例6に係る電界発光素子の発光スペクトルとC B Pの燐光スペクトルについて示す。

図15に示すように、実施例4に係る電界発光素子の発光寿命は、 $19.45\mu\text{秒}$ と長いものであった。なお、図15は一例として実施例4に係る電界発光素子について示したが、実施例3～実施例6のすべての電界発光素子において、発光寿命はいずれも $10\mu\text{秒}$ 以上であった。これは、一般の蛍光色素を用いた電界発光素子の発光寿命が $1\mu\text{秒}$ 以下（ナノ秒オーダー）であることを考慮すると長く、実施例3～実施例6の電界発光素子の発光寿命は、燐光の寿命領域にあることが分かった。

更に、図16に示すように、各電界発光素子の発光スペクトルとC B Pの燐光の発光スペクトルが定性的に一致している。

以上、各電界発光素子の発光寿命が燐光の寿命領域にあること、また各電界発光素子の発光スペクトルとCBPの燐光の発光スペクトルが定性的に一致していることから、得られた電界発光素子の発光が有機化合物であるCBPの三重項状態の発光（燐光）によるものであることが明らかとなった。

このように、各電界発光素子の発光がCBPの三重項状態の発光（燐光）によるものであるので、既に説明したように、三重項励起子からの発光を利用できることになり、高効率で発光する電界発光素子の作製が将来期待できる。

#### [実施例7]

図17は本発明に係る電界発光素子の実施例7を示す側面視説明図、

図18は図17に示す電界発光素子の発光スペクトルの特性図である。

なお、実施例1と同一または同等である素子の構成材料については、同一の符号を付して説明する。

次のようにして、電界発光素子1aを作製し、実施例7とした。

ITOで構成される透明電極2が100nmの厚みにスパッタリングされているガラス基板3上に、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ビス(フェニル)-ベンジジン(TPD)を真空蒸着法(真空中度 $2.0 \times 10^{-4}$ Pa、後同じ)によって約60nmの厚みに蒸着し、ホール輸送層4を形成する。

その上に、発光層5aを形成した。発光層5aは、有機化合物であるCBPと、無機化合物である臭化ユーロピウムを共蒸着により形成した。CBPと臭化ユーロピウムの比率は重量比で75:25とし、発光層5の膜厚は20nmとした。

蒸着速度は、CBPが3オングストローム/sec、臭化ユーロピウムが1オングストローム/secである。

更にその上に、オキサジアゾール誘導体(ODD-7)を用いて蒸着を行い、厚さ60nmのホールブロック層兼電子輸送層6aを形成した。

その上に、フッ化リチウム(LiF)を用いて蒸着を行い、厚さ0.7nmの電子注入層10を形成し、更にその上に電極としてアルミニウム約100nmを蒸着し、陰極8aを得た。なお、図中9は電極である。

この電界発光素子1aに、電圧18V、電流420mA/cm<sup>2</sup>を印加して発光させた。

その発光輝度を輝度計(ミノルタ LS-110)で測定したところ、40.9cd/m<sup>2</sup>であった。

また、発光スペクトルをマルチチャンネル検出器(浜松ホトニクス PMA-11)で測定したところ、CBP(一重項の発光ピーク404nm)の発光と、約700nmをピークとするプロードな発光スペクトルが観察された。また、その発光スペクトルの比率は電流により変化した。

これは、CBPの不完全なドープ状態を示しており、発光層におけるCBPの濃度が高いため、臭化ユーロピウムよりもCBPの発光が起きやすくなつたためだと思われる。なお、約700nmをピークとするプロードな発光は、アモルファス(非晶質)状態をとる臭化ユーロピウムの発光であると思われる。

以上のように、有機化合物層を構成し、単独では青紫色で発光するCBP(発光ピーク約404nm)に、無機化合物である臭化ユーロピウムを分散させることにより、CBP(発光ピーク約404nm)と臭化ユーロピウム(発光ピーク約700nm)と共に発光させることができ、結果的に桃白色で発光する電界発光素子を得ることができた。

#### [実施例8～10]

図19は実施例8に係る電界発光素子の発光スペクトルの特性図、

図20は実施例9に係る電界発光素子の発光スペクトルの特性図、

図21は実施例10に係る電界発光素子の発光スペクトルの特性図である。

CBPと臭化ユーロピウムの共蒸着によって発光層を形成した実施例7に対し

、実施例8～10では、CBPと臭化ユーロピウムにヨウ化セシウムを加えた三元同時蒸着法によって発光層を形成した。そして、蒸着するヨウ化セシウムの量を変えることで発光スペクトルがどのような影響を受けるかを検討した。

なお、発光層以外の素子材料は同様であるので、説明を省略する。

蒸着速度は、CBPが1～3オングストローム/sec、臭化ユーロピウムが0.1～1オングストローム/sec、ヨウ化セシウムが0.1～1オングストローム/secである。

実施例8～10の発光層における臭化ユーロピウム及びヨウ化セシウムの組成割合を、実施例7と共に表1に示す。

なお、発光層の組成は重量%で表し、CBP、臭化ユーロピウム及びヨウ化セシウムの合計は全体で100%となるように示している。

表1 発光層における臭化ユーロピウム及びヨウ化セシウムの組成割合

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
臭化ユーロピウム(重量%)	25	29	12.5	20
ヨウ化セシウム(重量%)	0	14	12.5	40

図18ないし図21に示す実施例7～実施例10に係る電界発光素子の発光スペクトルを参照する。

各電界発光素子の発光スペクトルから明らかなるとおり、蒸着する臭化ユーロピウムの割合を0～40重量%と増やすことで、青色を示す波長域である約460～480のシャープな発光ピークが得られることが確認できた。

ところで、従来の有機電界発光素子に用いられる青色発光材料（例えばα-NPD、ペリレン、PVK等）は、発光波長がブロードであるために、発光スペクトルの裾が青色の色純度を悪くしていた。青色表示を良好に行うためには、青色

を示す波長域以外の光をカットするカラーフィルタを用いることもできるが、構造が複雑化してコスト高となるうえ、青以外の領域の光をカットするために効率が低下する。このように、青色純度が改善されないことは、フルカラー化を目指すフラットパネル・ディスプレイ等の表示素子として好ましくない。

しかしながら、本実施例では、臭化ユーロピウムに対するヨウ化セシウムの割合を増やすことで、色純度の良い青色発光を示す有機電界発光素子を得ることができた。

この理由は定かではないが、臭化ユーロピウムがヨウ化セシウムに固溶することで、非晶質状態であった臭化ユーロピウムが結晶状態（6配位の8面体構造）をとることが可能になり、青色の発光を示したものと思われる。

また、この発光機構は、[Optical absorption, and emission spectra of Eu<sup>2+</sup> in the alkali halides., J. Hernandez A., F. J. Lopez, H. Murrieta S., J. Phys. Soc. Jpn., vol. 50, No. 1, p. 225-229 (1981)] の文献に記載されている種々のEu<sup>2+</sup>（ユーロピウムイオン）をドープしたアルカリハロゲン化物の蛍光体粉末の蛍光と本質的に同じ機構であると思われる。

### [実施例 1 1]

図22は実施例11に係る電界発光素子の発光スペクトルの特性図である。

本実施例では、実施例8～10と相違して、CBPとヨウ化ユーロピウムにヨウ化バリウムを加えた三元同時蒸着法によって発光層を形成した。

それ以外の素子材料は同様であるので、説明を省略する。

蒸着速度は、CBPが1～3オングストローム/sec、ヨウ化ユーロピウムが0.1～1オングストローム/sec、ヨウ化バリウムが0.1～1オングストローム/secである。

図22に示す電界発光素子の発光スペクトルから明らかなるおり、ヨウ化バリ

ウムを加えることで、青色を示す波長域である約454nmのシャープな発光ピークが得られることが確認できた。これは、ヨウ化バリウムを加えていない実施例1（図3参照）及び実施例2（図5参照）に係る電界発光素子と明らかに異なっている。

このように、発光層にヨウ化バリウムを加えることで、色純度の良い青色発光を示す有機電界発光素子を得ることができた。

この理由は定かではないが、ヨウ化ユーロピウムがヨウ化バリウムに固溶することで、非晶質状態であったヨウ化ユーロピウムが結晶状態（6配位の8面体構造）をとることが可能になり、青色の発光を示したものと思われる。

以上説明した実施例1ないし実施例11から分かるように、本実施例ではホスト材料である有機化合物CBPに各種無機化合物を分散させることにより、その発光色を青色領域（青紫色）から赤色領域（ピンク色、桃白色）まで変化させることができた。つまり、分散させる無機化合物を替えることによって、同じホスト材料である有機化合物から様々な発光色を得ることができることを確認できた。

なお、本明細書で使用している用語と表現はあくまで説明上のものであって、限定的なものではなく、上記用語、表現と等価の用語、表現を除外するものではない。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、陽極と陰極の間に設けられた一層または複数層の有機化合物層の少なくとも一層に無機化合物を分散させて電界発光素子を作製することにより、無機化合物を直流の電圧（低電圧）で発光させることができる電界発光素子を得ることができる。これにより、従来から積み重ねられてきた無機電界発光素子の有用な研究結果（発光特性等）を有効に利用することができる。

また、無機化合物を発光させるようにしているので、発光層に有機化合物を用いる有機電界発光素子に比べ、劣化しにくく、長期使用に耐えられる電界発光素子の提供が期待できる。

また本発明によれば、発光層である有機化合物層に無機化合物を分散させることによって、電界発光素子の発光色を変えることができる。

更に本発明によれば、有機化合物層に対し分散させる無機化合物を替えることにより、電界発光素子の発光色を変化させることができる。つまり、分散させる無機化合物を替えることにより、同じホスト材料である有機化合物から様々な発光色（広い発光領域）を得ることができる。したがって、本発明に係る電界発光素子を用いて例えばディスプレイを製造した場合、必要となるホスト材料を減らすことができるので、結果的にディスプレイの生産コストを抑えることができる。

有機化合物がCBPであり、無機化合物がヨウ化セリウム、臭化セリウム、ヨウ化テルビウム、ヨウ化鉛からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物であるものでは、電界発光素子の発光がCBPの三重項状態の発光（燐光）によるものであるので、三重項励起子からの発光を利用できることになり、高効率で発光する電界発光素子の作製が将来期待できる。

無機化合物がハロゲン化ユーロピウムとアルカリ金属のハロゲン化物を組み合わせたもの、またはハロゲン化ユーロピウムとアルカリ土類金属のハロゲン化物を組み合わせたものでは、色純度の良い青色発光を示す有機電界発光素子を得ることができる。

## 請求の範囲

1. 陽極から注入される正孔と陰極から注入される電子との再結合により発光する電界発光素子であって、

上記電極の間に一層または複数層の有機化合物層を有し、当該有機化合物層の少なくとも一層に無機化合物が分散されることにより、発光色が変化することを特徴とする、

電界発光素子。

2. 無機化合物を直流の電圧で発光させるようにしたことを特徴とする、

請求の範囲 1 に記載の電界発光素子。

3. 無機化合物または無機化合物の一部が替わることによって発光色が変化することを特徴とする、

請求の範囲 1 または 2 に記載の電界発光素子。

4. 無機化合物が金属化合物であることを特徴とする、

請求の範囲 1, 2 または 3 に記載の電界発光素子。

5. 無機化合物が遷移金属化合物であることを特徴とする、

請求の範囲 1, 2 または 3 に記載の電界発光素子。

6. 無機化合物が希土類金属化合物であることを特徴とする、

請求の範囲 1, 2 または 3 に記載の電界発光素子。

7. 無機化合物がハロゲン化金属化合物であることを特徴とする

請求の範囲 1, 2 または 3 に記載の電界発光素子。

8. 無機化合物がヨウ化ユーロピウム、臭化ユーロピウム、ヨウ化セリウム、臭化セリウム、ヨウ化テルビウム、ヨウ化鉛からなる群から選ばれた少なくとも一

種の化合物であることを特徴とする、

請求の範囲 1, 2 または 3 に記載の電界発光素子。

9. 有機化合物が 4, 4-ビス（カルバゾール-9-イル）-ビフェニルであり

無機化合物がヨウ化セリウム、臭化セリウム、ヨウ化テルピウム、ヨウ化鉛からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物であることを特徴とする、

請求の範囲 1, 2 または 3 に記載の電界発光素子。

10. 無機化合物がユーロピウムのハロゲン化物とアルカリ金属のハロゲン化物を組み合わせたもの、またはユーロピウムのハロゲン化物とアルカリ土類金属のハロゲン化物を組み合わせたものであることを特徴とする、

請求の範囲 1, 2 または 3 に記載の電界発光素子。

図 1

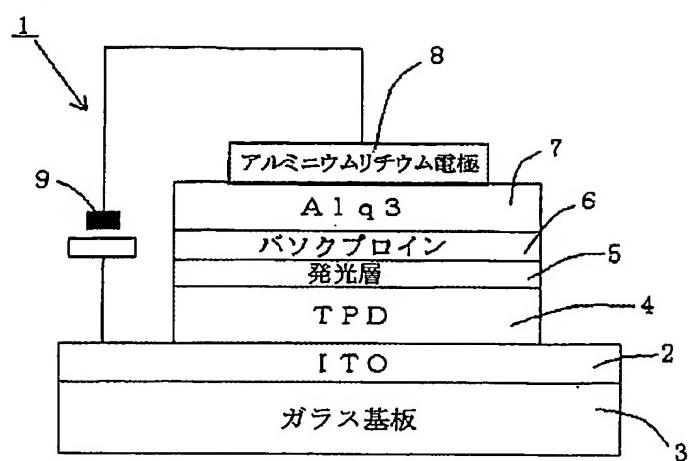


図 2

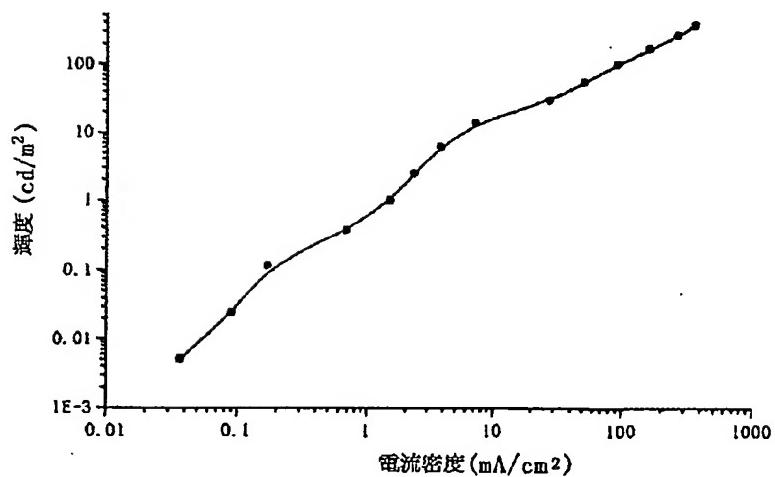


図 3

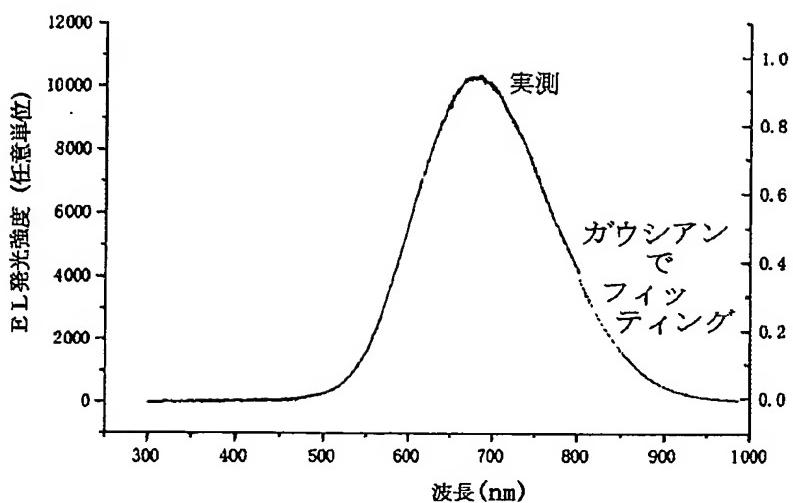


図 4

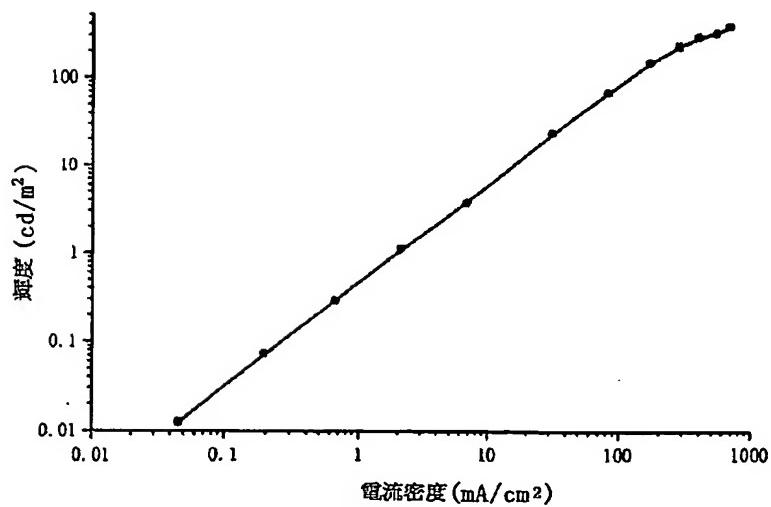


図 5

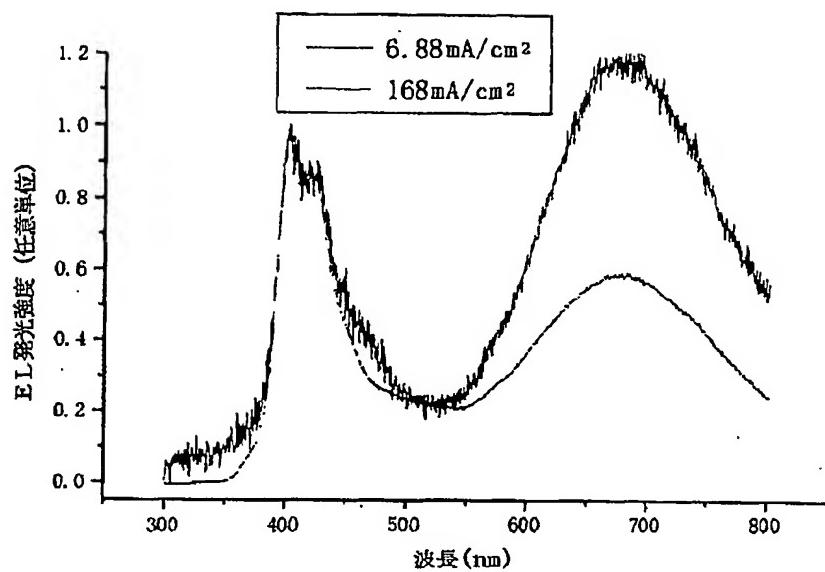


図 6

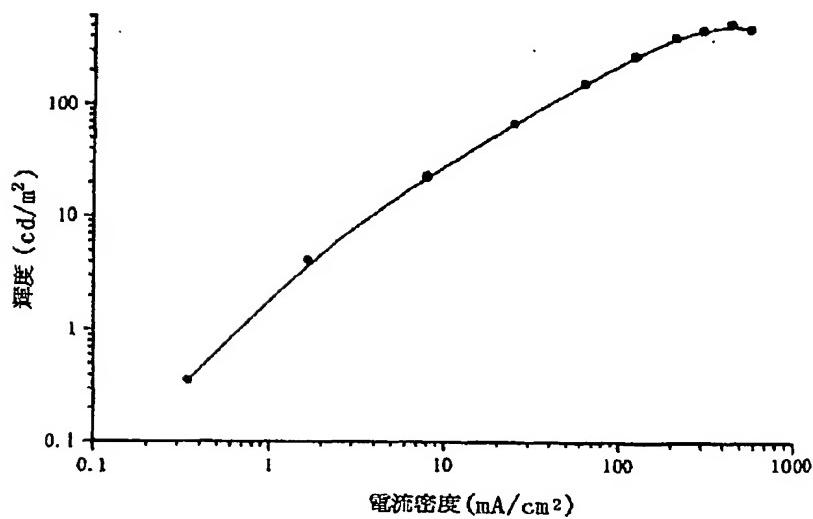


図 7

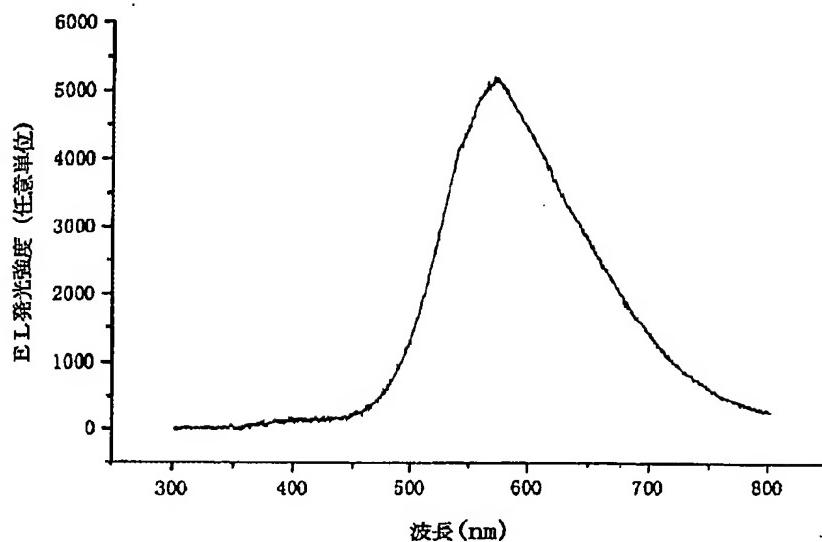


図 8

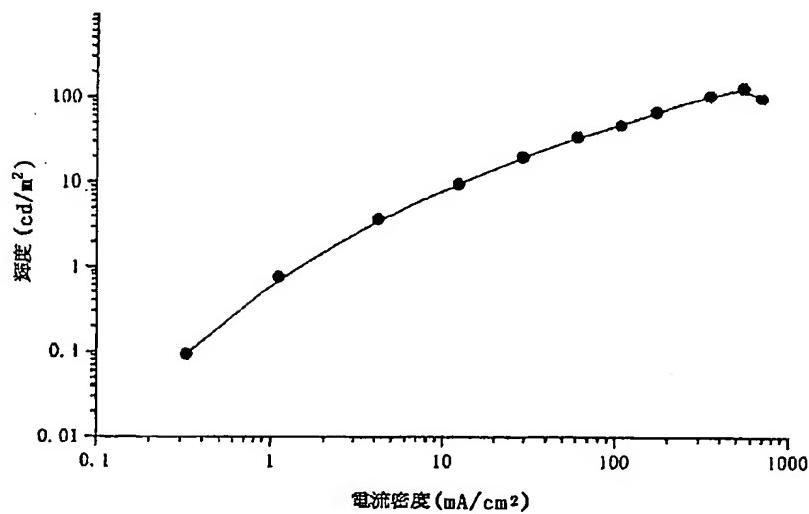


図 9

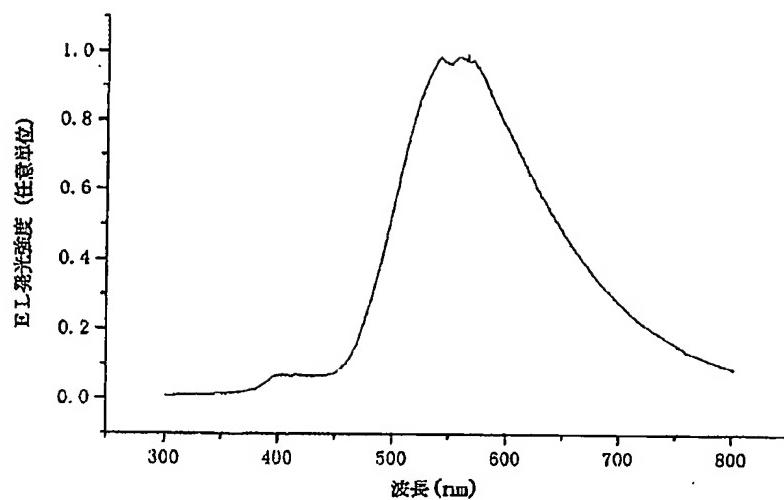


図 10

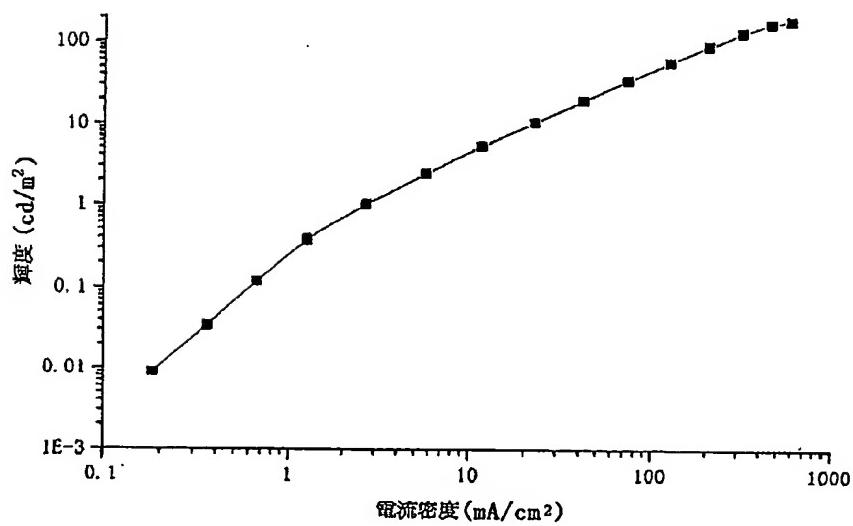


図 1 1

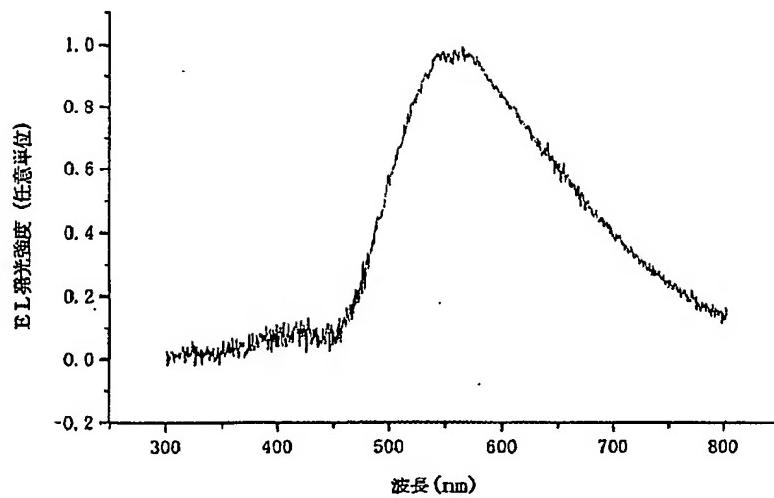


図 1 2

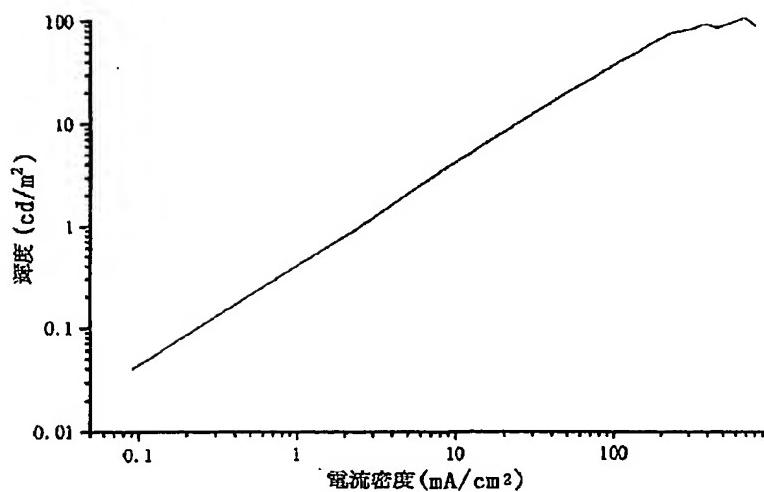


図 1 3

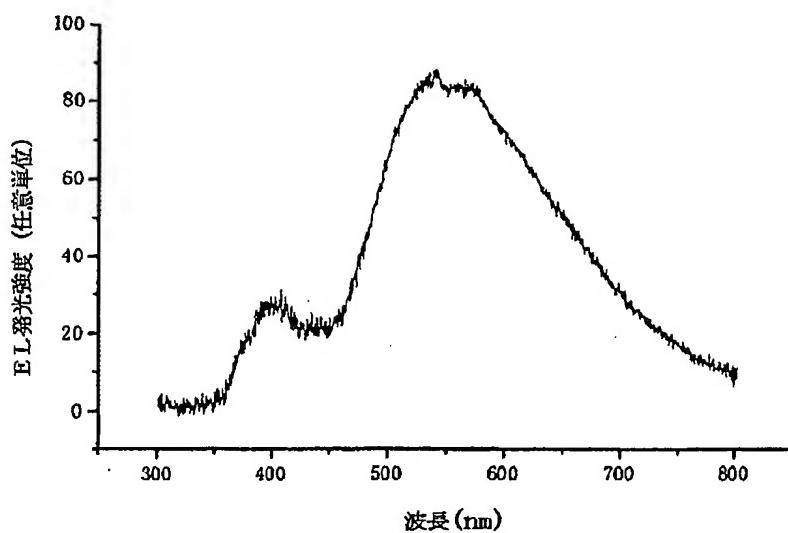


図 1 4

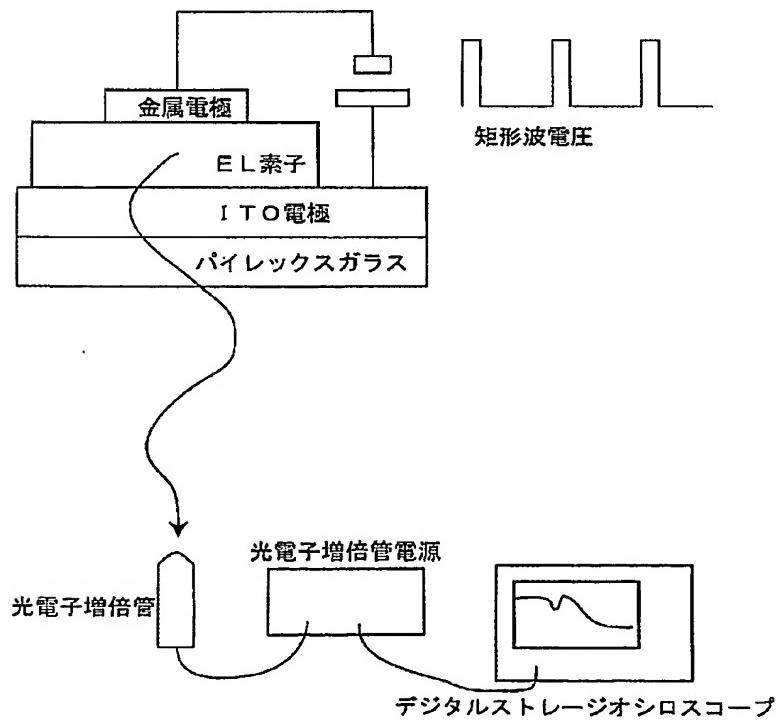


図 1 5

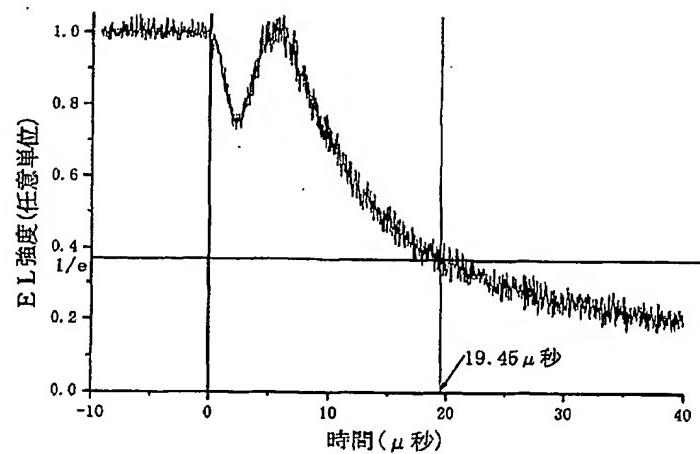


図 1 6

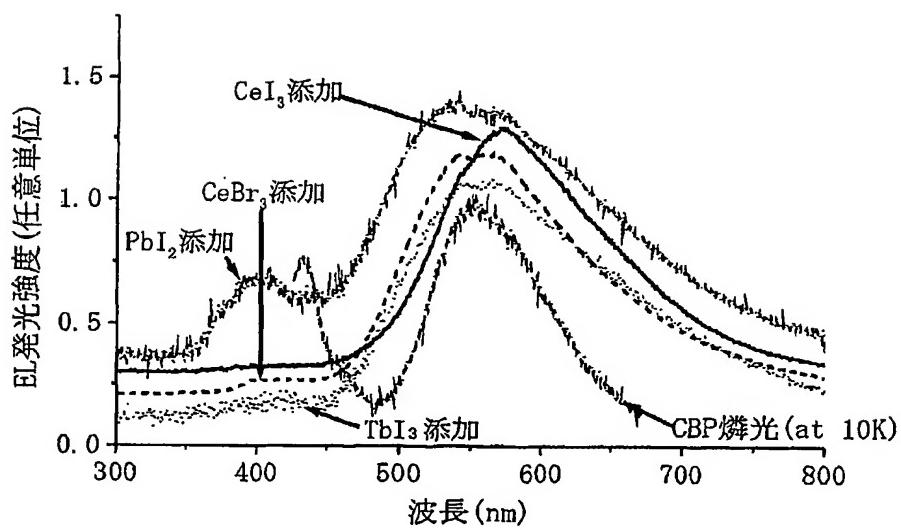


図 1 7

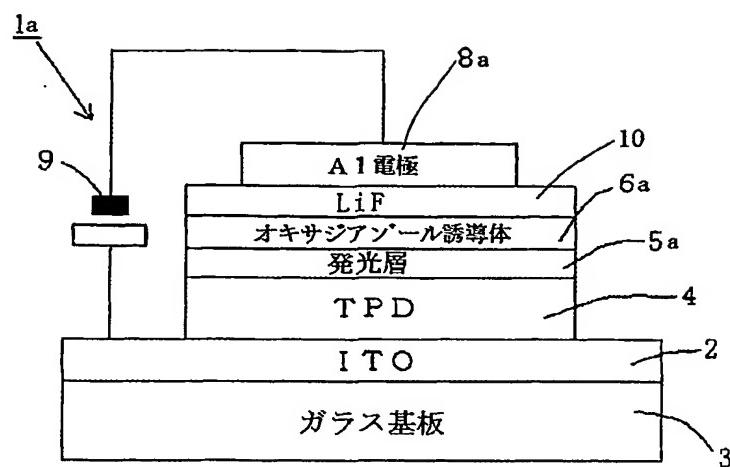


図 1 8

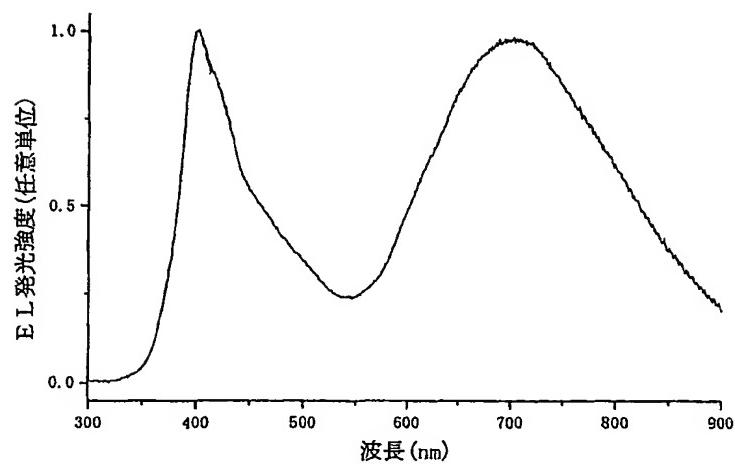


図 19

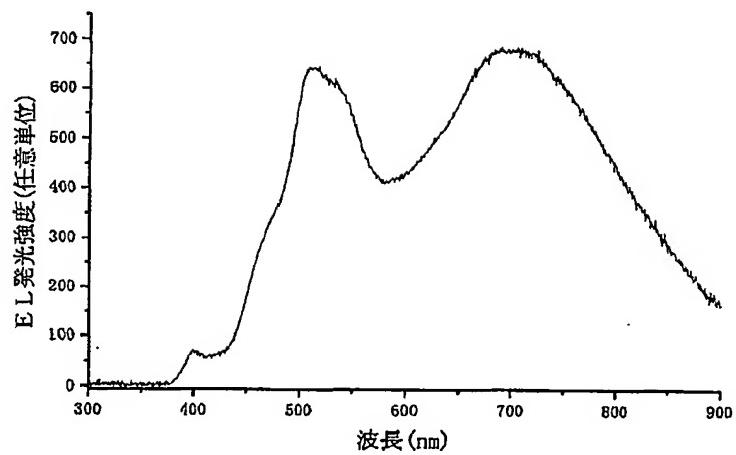


図 20

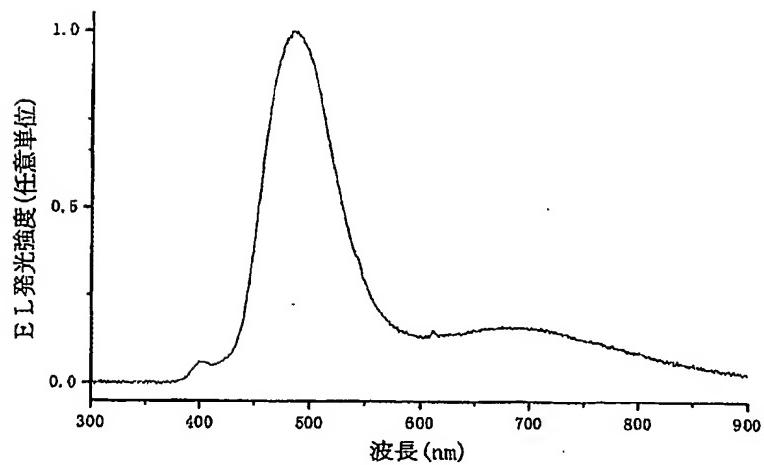


図 2 1

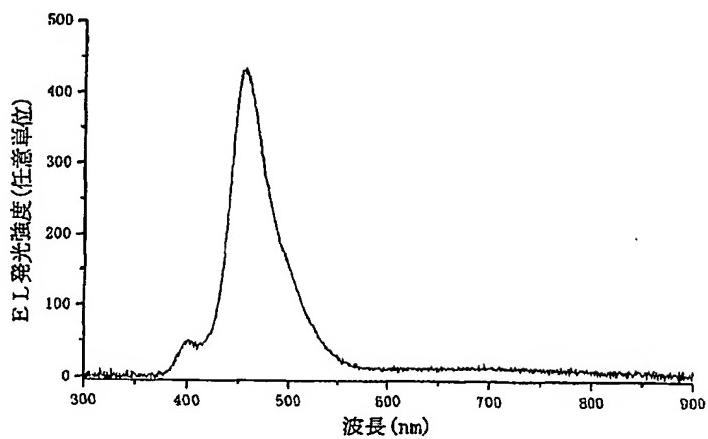


図 2 2

